

# CdTe:Sm 晶体红外吸收光谱的研究

韩 平\* 马可军 刘普霖 史国良  
朱景兵 刘卫军 沈学础

(中国科学院红外物理国家实验室, 上海, 200083)

1991年2月6日收到, 同年5月31日修改定稿

本文报道了 CdTe:Sm 晶体红外吸收光谱的研究结果。根据立方晶体场理论和 Sm 离子  $4f$  能级间的跃迁特性, 分析确定了 CdTe:Sm 晶体中 Sm<sup>2+</sup>、Sm<sup>3+</sup> 离子在晶格中的位置类型及其晶体场特性, 用点电荷模型计算了不同位置的 Sm<sup>3+</sup> 周围的晶体场参数。

PACC: 3320E, 3320F, 7830

## 一、引言

II-VI、III-V 族化合物半导体掺以稀土元素 (RE) 后是有趣的发光材料, 其发光特性来源于 RE 离子的  $4f$  能级间的跃迁。因受  $5s$ 、 $6p$  等外电子壳层的部分屏蔽,  $4f$  能级通常十分狭窄且趋于长寿命, 故能级间跃迁所致的可见、近红外光谱线具有尖锐性和温度稳定性, 因而是固体激光器、磷光器件和多色显示器等应用的物理基础<sup>[1-4]</sup>。

II-VI 半导体以 RE 原子掺杂或合金后可能是新的半磁半导体材料<sup>[5]</sup>。因为 RE 原子的磁性来源于电子部分填充的  $4f$  轨道, 不同于近年来所研究的部分取代 II-VI 半导体中晶格原子而构成半磁半导体的过渡族金属 (TM) 原子, 而  $A_{1-x}^{II}(TM)_x B^{VI}$  类半磁半导体因局域磁性原子与能带电子间的自旋交换作用表现出有趣的物理现象<sup>[6]</sup>, 可以设想以 RE 原子构成的半磁半导体可能具有独特的物理性质<sup>[7]</sup>。

晶体中 RE 离子的一系列  $4f$  能级间的跃迁可产生多组发射光, 各组中光辐射的能量差异是因能级的晶体场劈裂, 该晶体场作用取决于 RE 离子在晶格中的位置类型。RE 离子在晶格中所处的位置颇为复杂, 既可处于晶格格点, 也可位于晶格间隙, 还易与其它杂质、缺陷形成复合中心, 故鉴别 RE 离子位置类型及其附近的晶体场特性是晶体场分析的困难所在及首要内容<sup>[1,2]</sup>。这方面的工作可通过电子自旋共振谱、发射光谱及吸收光谱的测量进行, 以往吸收光谱因其分析时的复杂性而较少被采用<sup>[3]</sup>, 然而高分辨率的吸收光谱有其优点, 即可方便地直接显示电子自旋角动量相同而总自旋角动量不同的能级间的跃迁 ( $^{2J+1}L_J \rightarrow ^{2J'+1}L_{J' \neq J}$ ), 因此高分辨的吸收光谱是晶体场分析的有效方法。

本文报道了 CdTe:Sm 晶体的红外吸收光谱的研究结果。根据晶体场理论及 Sm 离子的  $4f^n$  结构分析 CdTe:Sm 晶体中 Sm 离子  $4f$  能级的晶体场劈裂状况及其间的跃迁现象, 从而确定 Sm 离子在 CdTe 晶格中的位置类型及其附近的晶体场特性。

\* 南京大学物理系, 南京, 210008。

## 二、理 论

晶体中 RE 离子的  $4f$  电子的 Hamiltonian 可写作<sup>[1]</sup>:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cf},$$

$H_0$  是 Hamiltonian 的 Hartree-Fock 部分,  $H_{ee}$  为电子间 ( $H_0$  以外) 的库仑作用,  $H_{so}$  为自旋-轨道耦合效应,  $H_{cf}$  表示  $4f$  电子所受的晶体场势。

自由 RE 离子能级 ( $^{2s+1}L_J$ ) 的间隔因  $H_{ee} + H_{so}$  作用所致; 晶体中的 RE 离子则因  $H_{cf}$  的作用使自由能级  $^{2s+1}L_J$  分裂, 晶体场分裂后的能级结构与晶体场的对称性、强度和总自旋角动量  $J$  有关。因 RE 离子的外壳层对  $4f$  电子的屏蔽,  $H_{cf}$  比  $H_{ee} + H_{so}$  小得多, 所引起的晶体场劈裂远小于自由 RE 离子的能级间隔<sup>[2]</sup>。故在掺 RE 的晶体中,  $H_{cf}$  可视为对自由离子能级  $^{2s+1}L_J$  的一级微扰。又因屏蔽作用, 使  $4f$  电子在共价键中几乎不起作用, 故晶体场作用可用点电荷模型近似。

立方对称晶体场中, 用等效算符方法可将角动量为  $J$  的  $f$  电子波函数的微扰势的一般形式写为<sup>[3]</sup>:

$$H_{cf} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^1) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^1),$$

式中  $O_m^n (m = 4, 6, n = 0, 1)$  为角动量算符<sup>[10]</sup>;  $B_4^0, B_6^0$  是决定晶体场劈裂范围的因子:  $B_4^0 = A_s^0 \langle r^4 \rangle \beta_J, B_6^0 = A_s^0 \langle r^6 \rangle \nu_J$ , 其中  $\beta_J, \nu_J$  是晶体场算符等效因子 (Stevens 倍增因子, 表 1),  $\langle r^n \rangle$  是  $r^n$  在 RE 离子  $4f$  电子态范围的平均值<sup>[1]</sup>. 晶体场参数  $A_s^0, A_s^0$  的理论值可根据 RE 离子的位置类型及其周围的对称用点电荷模型得出<sup>[4]</sup>.

表 1  $Sm^{3+}(4f^7)$  的 Stevens 倍增因子

${}^6H_J$	$\alpha_J$	$\beta_J$	$\nu_J$
${}^6H_{6/1}$	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	0
${}^6H_{7/1}$	$-\frac{2 \cdot 7^2}{3^4 \cdot 5 \cdot 11}$	$-\frac{2^2 \cdot 7^2 \cdot 17}{3^5 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^4 \cdot 7 \cdot 17 \cdot 19}{3^6 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$

\* 文献 [9]

作为微扰势,  $H_{cf}$  可以表示如下<sup>[8]</sup>:

$$H_{cf} = W \left[ x \frac{(O_4^0 + 5O_4^1)}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{(O_6^0 - 21O_6^1)}{F(6)} \right],$$

并有  $B_4^0 F(4) = Wx, B_6^0 F(6) = W(1 - |x|)$ . 当  $-1 < x < 1$  时,  $W$  是相应于晶体场中四次方项、六次方项的任何允许的组合态的能量范围因子. 上式中方括号中的项为  $-(2J + 1) \times (2J + 1)$  矩阵, 其本征值通过因子  $W$  与晶体场能级相联系. 文献 [8] 给出了能级  $^{2s+1}L_J$  在立方晶场中的劈裂结果, 因此根据实际的  $^{2s+1}L_J$  能级的晶体场劈裂状况, 即可确定  $W, x$ , 从而由实验获得晶体场参数  $A_s^0 \langle r^n \rangle$ .

## 三、实 验

用 Bruker-IFS-113 傅里叶光谱仪测量 CdTe:Sm 晶片的红外吸收光谱 (400—

$5000\text{cm}^{-1}$ ), 测量时光谱仪的分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$ 。所测样品为三种 Sm 浓度的 CdTe:Sm 晶体, 其浓度分别为  $1 \times 10^{18}$ (I)、 $1.16 \times 10^{19}$ (II)、 $4.09 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ (III), 分别对每种浓度晶体的未退火和退火(Cd 气氛,  $\sim 600^\circ\text{C}$ )样品进行了红外光谱的测试。

#### 四、结果与讨论

图 1、2 分别是退火前、后的三种 Sm 浓度的 CdTe:Sm 晶体的红外吸收光谱之局部放大, 其中各吸收峰的能量位置列于表 2。红外光谱(图 1, 2, 表 2)显示了  $\text{Sm}^{2+}:^7F_{2,3} \rightarrow ^7F_0$  及  $\text{Sm}^{3+}:^6H_{7/2,9/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  的四个跃迁吸收窄带<sup>[1,11]</sup>, 因此在 CdTe:Sm 晶体中存在两种价态的 Sm 离子:  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ 。由图 1, 2 还观察到各吸收带的带宽比自由离子能级  $^{2+1}L_J$  的间隔小得多, 这表明  $H_{eff}$  远小于  $H_{ee} + H_{so}$  的作用。

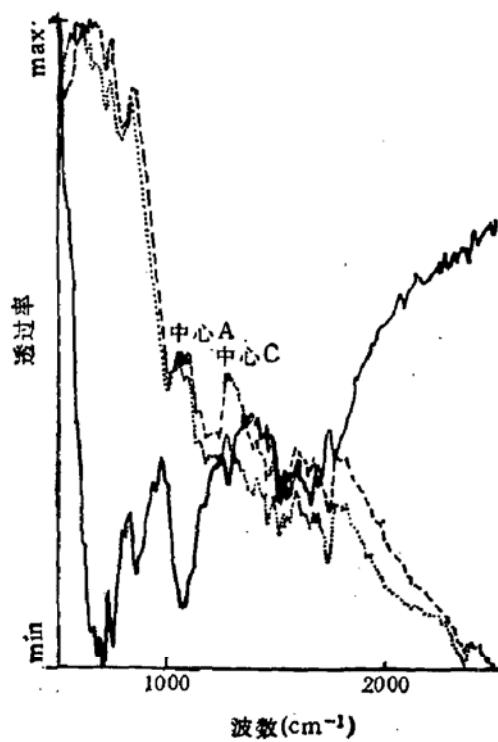


图 1 CdTe:Sm 晶体退火前的红外吸收  
——样品 I(max 0.725, min 0.663)  
……样品 II(max 0.706, min 0.656)  
——样品 III(max 0.559, min 0.526)

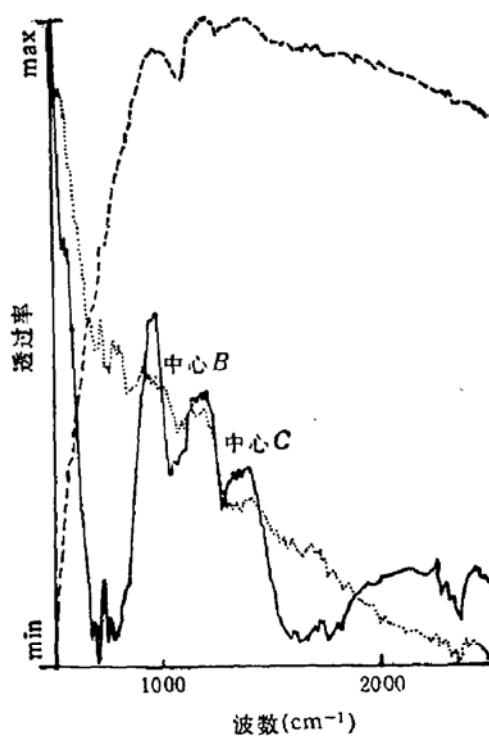


图 2 CdTe:Sm 晶体退火后的红外吸收  
——样品 I(max 0.583, min 0.419)  
……样品 II(max 0.620, min 0.565)  
——样品 III(max 0.603, min 0.567)

$^7F_0$  能级为非简并能级, 因此  $\text{Sm}^{2+}:^7F_{2,3} \rightarrow ^7F_0$  跃迁吸收带内的子吸收峰数分别由  $^7F_2, ^7F_3$  能级在晶体场中的劈裂状况决定。在立方晶体场中: 5 度简并的  $^7F_2$  能级劈裂为  $\Gamma_2, \Gamma_3$  (简并度分别为 2, 3), 7 度简并的  $^7F_3$  能级分裂为  $\Gamma_2, \Gamma_4$  和  $\Gamma_5$  (简并度依次是 1, 3, 3), 则  $^7F_{2,3} \rightarrow ^7F_0$  吸收带中的子吸收峰数最多分别是 2, 3<sup>[8]</sup>。 $\text{Sm}^{2+}$  处于其它对称性较低的晶体场中时,  $^7F_{2,3} \rightarrow ^7F_0$  吸收带内的吸收峰数量均大于立方晶体场情形<sup>[7]</sup>。图 1, 2 显示  $\text{Sm}^{2+}:^7F_{2,3} \rightarrow ^7F_0$  的吸收随样品中 Sm 浓度的增加而明显增强, 这表明样品中  $\text{Sm}^{2+}$  的含量随总的 Sm 浓度的增加而增加。由图 1, 2 还可观察到  $^7F_{2,3} \rightarrow ^7F_0$  两个吸

表 2 CdTe:Sm 晶体红外光谱中吸收峰的能量位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )

	样品 I		样品 II		样品 III	
	退火前	退火后	退火前	退火后	退火前	退火后
$^1F_2 - ^1F_0$	643 675 735 809		642 679 702 748 804 833 849		650 675 702 752 808 833 858 885	
$^6H_{7/2} - ^6H_{5/2}$	1012 1041 1080 1140 1182 1188 1242 1290 1321 1336 1367		1009 1084 1103 1140 1182 1161 1191 1246 1273 1313 1336 1371		1026 1072 1115 1165 1165 1191 1273 1286 1313 1328 1363	1038 1072 1105 1132 1165 1191 1273 1319 1336 1362
$^7F_3 - ^7P_0$	1456 1518 1540 1560 1613 1652 1680 1701 1734 1762 1819		1456 1518 1538 1560 1613 1652 1668 1678 1705 1734 1762 1819		1456 1516 1541 1582 1614 1627 1670 1678 1702 1758 1762 1819	1515 1580 1627 1669 1702 1763 1819 2278 2278 2320 2320 2364
$^6H_{9/2} - ^6H_{5/2}$	2337 2364		2364	2322 2361	2320 2364	2364

收带中的子吸收峰数分别大于 2, 3, 可见  $^7F_2$ ,  $^7F_3$  能级因晶体场分裂的子能级数均大于立方对称场中的状况, 故  $\text{Sm}^{3+}$  处于对称性较低的非立方晶体场中, 因而该离子在 CdTe 中不是取代 Cd 原子而位于晶格格点, 而应处于晶格间隙位置<sup>[1]</sup>.

晶体场理论表明, 在立方晶体场中,  $^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$  能级的分裂状况如图 3 所示, 因此  $\text{Sm}^{3+}$ :  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  的吸收带中至多含 6 个跃迁子峰(图 3(b)), 其中  $\Gamma_{6,7,8} \rightarrow \Gamma_8$  及  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$  为四个选择定则允许的  $T_d$  电偶极子和磁偶极子跃迁, 而  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$ ,  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$  分别是选择定则允许的  $T_d$  电偶极子、 $T_d$  磁偶极子跃迁<sup>[3]</sup>. 而当  $\text{Sm}^{3+}$  处于非立方对称场中时, 因  $^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$  能级的晶体场分裂子能级数均大于立方对称情形, 故  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  跃迁将产生含 6 个以上子吸收峰的吸收窄带.

退火前、后的 CdTe:Sm 晶体的红外吸收谱上各有两个窄吸收带(图 1, 2), 分别起因于晶格中不同位置类型的  $\text{Sm}^{3+}$  中心内的  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  跃迁, 这些中心分别称为中心 A、B、C.

中心 C 的吸收带内的 4 个子吸收峰(台阶)的能量位置基本不随样品中 Sm 浓度及退火处理而改变, 故中心 C 的可能构成是:  $\text{Sm}^{3+}$  取代 Cd 原子而占据晶格格点, 其最近邻为 4 个 Te 原子, 次近邻是 12 个 Cd 原子. 此时  $\text{Sm}^{3+}$  应处于立方对称的晶体场的作用之中<sup>[1]</sup>. 因此中心 C 内  $^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$  能级的晶体场分裂及其间的跃迁示于图 3(a). 根据立方晶体场中  $^6H_{7/2}$  能级的  $H_{ef}$  的本征值与  $x$  的关系(图 4), 由  $^6H_{7/2}$  能级分裂的实验值可确定  $x = 0.45$ ,  $W = 1.736$ , 相应的晶体场参数  $A_6^0\langle r^4 \rangle = -3.16$ ,  $A_6^0\langle r^6 \rangle = 0.38$ . 用点电荷模型可计算  $\text{Sm}^{3+}$  位于立方对称的晶格格点时, 其周围晶场的晶体场参数; 改变  $\text{Sm}^{3+}$  与其近邻原子间距的弛豫度可使该计算值较好地符合于实验确定的相应于  $x$ ,  $W$  值的晶体场参数. 根据中心 C 的上述结构, 假定  $\text{Sm}^{3+}$  近邻和次近邻原子分别有 33% 的外弛豫和 6% 的内弛豫, 所得的晶体场参数的计算值(表 3)与实验值较为相符. 这表明对

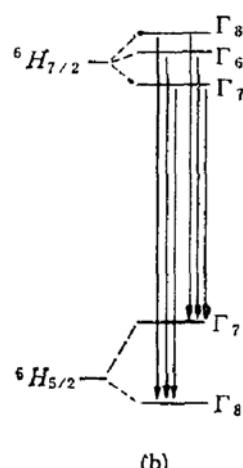
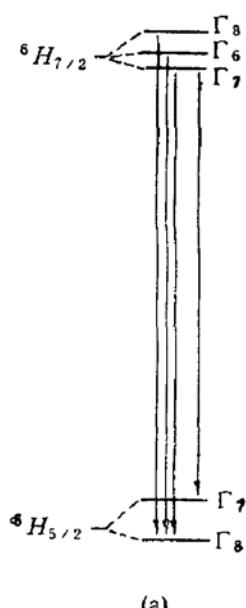


图 3 立方晶体场中  $\text{Sm}^{3+}$ :  $^6H_{7/2}$ ,  $^6H_{5/2}$  能级的分裂及其间的跃迁情形: (a) 中心 C (b) 中心 B

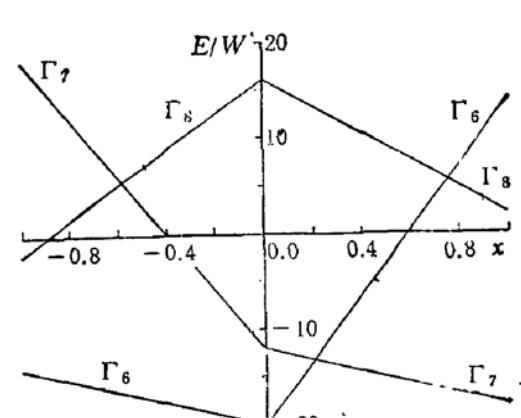


图 4  $J = 7/2$  能级在立方晶体场中的分裂<sup>[3]</sup>

中心 C 结构及其晶体场对称性的设想是合理的。

图 1, 2 显示退火前 CdTe:Sm 样品的中心 A 的  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  吸收带显然不同于退火后样品的中心 B 的  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  吸收带, 差异表现为吸收带的宽度及谱线形状。因中心

表 3 CdTe:Sm 晶体中立方晶体场参数

	实验值 ( $\text{cm}^{-1}$ )				点电荷模型计算值 ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$W$	$x$	$A_i^0\langle r^4 \rangle$	$A_i^0\langle r^6 \rangle$	假定原子弛豫		无原子弛豫	
			$A_i^0\langle r^4 \rangle$	$A_i^0\langle r^6 \rangle$	$A_i^0\langle r^4 \rangle$	$A_i^0\langle r^6 \rangle$	$A_i^0\langle r^4 \rangle$	$A_i^0\langle r^6 \rangle$
中心 C	1.736	0.45	-3.16	0.38	-4.18	0.49	-34.87	1.98
中心 B	2.22	0.52	-4.62	0.43	-10.40	0.29	-38.61	1.82

A、B 分别出现在退火前、后的样品红外谱中, 故中心 A 应与  $\text{Sm}^{3+}$  和 Cd 空位相关。图 2 表明中心 B 的  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  跃迁吸收带随 Sm 浓度的增加而略有变化, 表现为吸收带低能侧子吸收峰数的增加, 但该数目不大于 6, 且吸收带的能量位置及谱线形状无明显变化。这表明中心 B 内  $\text{Sm}^{3+}$  近邻的晶格原子排列不随样品中 Sm 浓度的增加而发生明显变化。

设想中心 A、B 分别有如下结构:

中心 A:  $\text{Sm}^{3+}$  处于 Te 间隙, 其近邻为 4 个 Te 原子, 次近邻的 6 个格点由 Cd 原子及 Cd 空位占据; 再远处的 Te 间隙可为  $\text{Sm}^{2+}$  占据(由电荷补偿原理,  $\text{Sm}^{2+}$  易趋向于 Cd 空位—— $V_{\text{Cd}}^{1-}$ )。

中心 B:  $\text{Sm}^{3+}$  处于 Te 间隙, 其周围的原子分布除次近邻的 Cd 空位因退火发生迁移而所处格点被 Cd 原子填充外, 与中心 A 是相同的。

依上述模型: 中心 B 的  $\text{Sm}^{3+}$  近邻的晶体场仍为立方对称, 则  $^6H_{7/2}$ 、 $^6H_{5/2}$  能级的劈裂状况符合立方晶体场的分析结果, 此时根据选择定则,  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  跃迁吸收带中应较易观察到  $\Gamma_{6,7,8} \rightarrow \Gamma_8$  和  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ , 四个跃迁; 又因邻近中心 B 的 Te 间隙处  $\text{Sm}^{2+}$  的影响, 还可能出现  $\Gamma_{6,7} \rightarrow \Gamma_7$ , 两个跃迁(图 3(b)), 而且随着 CdTe:Sm 晶体中 Sm 浓度的增加,  $\text{Sm}^{2+}$  的含量也增加, 出现这两个跃迁的几率也增大。上述推论显然与实验结果相符。用点电荷模型对中心 B 的立方晶体场做了理论计算。根据实验所得的能级劈裂结果,  $x = 0.52$ ,  $W = 2.22$ , 相应的晶体场参数为:  $A_i^0\langle r^4 \rangle = -4.62$ ,  $A_i^0\langle r^6 \rangle = 0.43$ 。仅考虑  $\text{Sm}^{3+}$  的近邻原子的影响, 当近邻原子的外弛豫为 30% 时, 所得的晶体场参数的计算值列于表 3。中心 B 内  $\text{Sm}^{3+}$  在 CdTe 晶格中的位置类型与 ZnS:Nd 晶体的研究结果相似<sup>[4]</sup>。

## 五、结 论

用红外吸收光谱研究了 CdTe:Sm 晶体内 Sm 离子的  $4f$  能级间的跃迁吸收特性。结果表明 Sm 离子以两种价态, 即  $\text{Sm}^{2+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$ , 存在于晶体中, 其中  $\text{Sm}^{2+}$  处于 CdTe 晶格的间隙, 其周围为非立方对称的晶体场;  $\text{Sm}^{3+}$  则有不同的位置类型:  $\text{Sm}^{3+}$  可取代 Cd 原子而占据晶格格点所构成的中心 C 的  $\text{Sm}^{3+}$ :  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  吸收带的能量位置不随退火和样品中 Sm 浓度的增加而改变;  $\text{Sm}^{3+}$  也可处于 Te 间隙而与其次近邻的 Cd

空位形成中心 A, 该中心经退火消失后, 仍处于 Te 间隙的 Sm<sup>3+</sup> 则构成中心 B。上述各中心的 Sm<sup>3+</sup>:  $^6H_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  跃迁吸收显示: 两中心的吸收窄带的能量位置较接近, 但因晶体场作用势的不同, 中心 A 的窄带范围较宽, 即能级的晶体场劈裂效应较强。中心 B、C 内的 Sm<sup>3+</sup> 处于立方对称晶体场作用之下, 其能级劈裂状况与立方晶体场的点电荷模型的分析结果较为符合。

### 参 考 文 献

- [1] R. Boyne, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **148**, 11(1988).
- [2] R. K. Watts and W. C. Holton, *Phys. Rev.*, **173**, 417(1968).
- [3] M. R. Brown, A. F. J. Cox, W. A. Shand and J. M. Williams, *Advances in Quantum Electronics*, Vol. 2, edited by D. W. Goodwin, (Academic Press, London and New York, 1974), p. 39.
- [4] F. J. Bryant, J. H. C. Hogg and P. R. Jaffery, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 595(1983).
- [5] M. Averous, B. A. Lombos, C. Fau, E. Illnouelghazi, J. C. Tedenac, G. Brun and M. A. Bartkowski, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **131**, 759(1985).
- [6] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64**, R29(1980).
- [7] A. Kaminskii, *Laser Crystal*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1982).
- [8] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381(1962).
- [9] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A65**, 209 (1952).
- [10] M. T. Hutchings, *Solid State Phys.*, **16**, 227(1964).
- [11] A. Dupont, *J. Opt. Soc. Am.*, **57**, 867(1967).

## Study of Infrared Absorption Spectroscopy of CdTe:Sm Crystals

Han Ping\*, Ma Kejun, Liu Pulin, Shi Guoliang, Zhu Jingbing, Liu Weijun  
and Shen Xuechu (S. C. Shen)

(National Laboratory for Infrared Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083, China)

### Abstract

The investigation results of infrared absorption spectroscopy of CdTe:Sm crystals are reported. According to the theory of cubic crystal-field and the characteristic transitions between 4f level of Sm ions, the type of site of Sm<sup>2+</sup> and Sm<sup>3+</sup> are analyzed. The parameters of crystal-field surrounding Sm<sup>3+</sup> with different site type are calculated by using the point charge model.

**PACC:** 3320E, 3320F, 7830

\* Department of Nanjing University, Nanjing, 210008.